

論文2001-38SD-12-2

## 고밀도 플라즈마에 의한 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 메커니즘 연구

(A study on the etching mechanism of CeO<sub>2</sub> thin film by high density plasma)

吳昌錫\*, 金昌日\*\*

(Chang Seok Oh and Chang Il Kim)

### 요약

CeO<sub>2</sub> 박막은 강유전체 메모리 디바이스 응용을 위한 금속-강유전체-절연체-실리콘 전계효과 트랜지스터 구조에서의 강유전체 박막과 실리콘 기판 사이의 완충층으로서 제안되어지고 있다. 본 논문에서는 CeO<sub>2</sub> 박막을 유도 결합 플라즈마를 이용하여 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 혼합비에 따라 식각하였다. 식각 특성을 알아보기 위한 실험조건으로는 RF 전력 600 W, dc 바이어스 전압 -200 V, 반응로 압력 15 mTorr로 고정하였고 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비를 변화시키면서 실험하였다. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비가 0.2일때 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각속도는 230 Å/min으로 가장 높았으며 또한 YMnO<sub>3</sub>에 대한 CeO<sub>2</sub>의 선택비는 1.83이었다. 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 표면반응은 XPS와 SIMS를 통해서 분석하였다. XPS 분석 결과 CeO<sub>2</sub> 박막의 표면에 Ce와 Cl의 화학적 반응에 의해 CeCl 결합이 존재함을 확인하였고, 또한 SIMS 분석 결과로 CeCl 결합을 확인하였다. CeO<sub>2</sub> 박막의 식각은 Cl 라디칼의 화학적 반응의 도움을 받으며 Ce 원자는 Cl과 반응을 하여 CeCl과 같은 혼합물로 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에 존재하며 이들 CeCl 혼합물은 Ar 이온들의 충격에 의해 물리적으로 식각되어진다.

### Abstract

Cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) thin film has been proposed as a buffer layer between the ferroelectric thin film and the Si substrate in Metal-Ferroelectric-Insulator-Silicon (MFIS) structures for ferroelectric random access memory (FRAM) applications. In this study, CeO<sub>2</sub> thin films were etched with Cl<sub>2</sub>/Ar gas mixture in an inductively coupled plasma (ICP). Etch properties were measured for different gas mixing ratio of Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) while the other process conditions were fixed at RF power (600 W), dc bias voltage (-200 V), and chamber pressure (15 mTorr). The highest etch rate of CeO<sub>2</sub> thin film was 230 Å/min and the selectivity of CeO<sub>2</sub> to YMnO<sub>3</sub> was 1.83 at Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio of 0.2. The surface reaction of the etched CeO<sub>2</sub> thin films was investigated using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. There is a Ce-Cl bonding by chemical reaction between Ce and Cl. The results of secondary ion mass spectrometer (SIMS) analysis were compared with the results of XPS analysis and the Ce-Cl bonding was monitored at 176.15 (a.m.u). These results confirm that Ce atoms of CeO<sub>2</sub> thin films react with chlorine and a compound such as CeCl remains on the surface of etched CeO<sub>2</sub> thin films. These products can be removed by Ar ion bombardment.

\* 學生會員, 中央大學校 電氣工學科

(Dept. of Electrical Engineering, Chungang Univ.)

\*\* 正會員, 中央大學校 電子電氣工學部

(School of Electrical and Electronic Engineering, Chungang Univ.)

接受日字:2001年1月10日, 수정완료일:2001年10月31日

### I. 서론

최근 강유전체 메모리 소자는 차세대 메모리 소자로써 많은 주목을 받고 있다. 강유전체 메모리 소자에 사용되는 구조는 크게 커패시터형과 강유전체-게이트 전

계효과 트랜지스터형으로 구분되어진다.<sup>[1]</sup> 먼저 커패시터형은 1 transistor 1 capacitor (1T-1C)형으로 DRAM의 공정을 이용하여 현재 저용량의 메모리 소자가 양산되어지고 있으며 구조적인 문제로 인해 고집적화 하는데는 많은 어려움이 있다.<sup>[2]</sup> 반면에, 강유전체-게이트전계효과 트랜지스터는 비파괴 읽고 쓰기와 메모리 셀이 작다는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 금속-강유전체-실리콘의 구조를 갖는 전계효과 트랜지스터가 오랫동안 연구되었지만, 실리콘 위에 강유전체 박막을 직접 형성하기가 어렵고 또한 강유전체 박막의 원소가 실리콘 안으로 확산되어 실리콘 산화막과 같은 유전상수가 낮은 막을 형성하여 강유전체 박막과 실리콘 사이의 계면 특성을 저하시키는 문제를 야기한다.<sup>[3]</sup>

이러한 문제를 해결하기 위해서, 강유전체 박막과 실리콘 사이에 완충층을 삽입하는 소위 금속-강유전체-절연체-실리콘 구조의 전계효과 트랜지스터가 제안되어졌고 많은 연구가 되어지고 있다. 이와같은 완충층으로는 MgO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CeO<sub>2</sub> 등 많은 완충층이 제안되고 있다.<sup>[4]</sup>

완충층 중에서 CeO<sub>2</sub> 박막은 열적으로 안정하고 절연성이 뛰어나며 실리콘과의 격자 상수가 거의 같고 유전 상수도 실리콘 산화막보다 크다는 장점을 가지고 있으므로 금속-강유전체-절연체-실리콘 구조를 갖는 강유전체 메모리 소자를 위한 완충층으로써 CeO<sub>2</sub> 박막이 가장 우수한 완충층이라 사료되어진다.<sup>[5]</sup> 하지만 메모리 소자의 고집적화를 위해서는 패터닝이 필요한데 아직까지 CeO<sub>2</sub> 박막에 대한 식각 연구에 대한 보고가 거의 없는 실정이고 따라서 우리는 강유전체 박막과 실리콘의 완충층으로 사용하기 위하여 CeO<sub>2</sub> 박막에 대한 식각에 관해 연구를 하였다.

본 논문에서는 CeO<sub>2</sub> 박막을 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar)의 가스혼합비에 따라 식각 하였으며 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 표면분석을 위해 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 secondary ion mass spectrometer (SIMS)를 통해 고찰하였다. 또한 optical emission spectroscopy (OES)를 사용하여 플라즈마 진단을 하였다.

## II. 실험

CeO<sub>2</sub> 박막의 식료 준비는 다음과 같다: 실리콘 웨이퍼는 붕소이 첨가된 p형이고, 비저항 0.85-1.15 Ωcm, 방향은 (100)이며 박막 성장전에 1%의 HF:H<sub>2</sub>O으로

60초 동안 화학적으로 식각을 하였다. 박막 증착은 4인치 원뿔형 마그네트론 스퍼터링 소스를 가지는 RF 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 소스와 기판의 거리는 6cm에 고정하였으며 O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar)의 가스혼합비에서 산소의 부분압이 20%에서 Ce 타겟(순도=99.99%)의 스퍼터링에 의해서 증착되었다. 증착 후, 시료는 전기적인 특성을 개선하기 위해서 800 °C에서 30분 동안 후 열처리를 하였다. CeO<sub>2</sub> 박막의 증착 속도는 증착 온도 27 °C에서 10 Å/min이었고 CeO<sub>2</sub> 박막의 최종 두께는 1000 Å에 고정하였으며 두께는 RBS (Rutherford backscattering spectroscopy)를 사용하여 측정하였다.

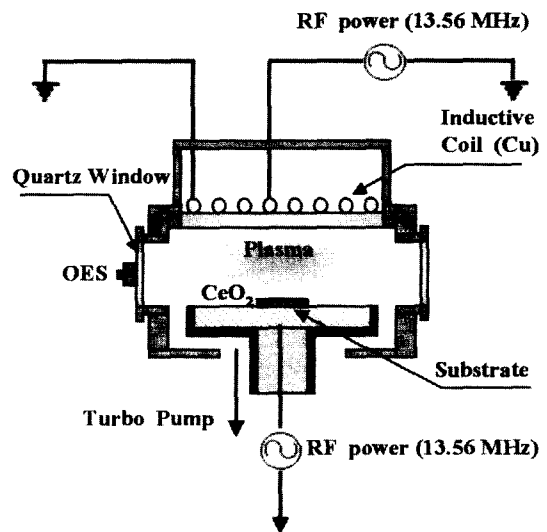


그림 1. 유도 결합 플라즈마 장치

Fig. 1. Schematic diagram of inductively coupled plasma system.

그림 1은 유도 결합 플라즈마 식각 장비를 보여주고 있다. 이 장비는 고진공의 반응로로 구성되어졌고 반응로는 양극 산화된 Al 재질이고 별개의 13.56 MHz의 RF전력을 유도 코일 전력과 dc 바이어스 전력으로 각각 사용하였다. 공명되는 3.5회 감긴 나선형의 구리 코일을 안테나로 사용하였고 코일과 반응로를 분리시키는 석영창과 기판과의 거리는 240 mm였다. 기판의 온도는 칠러를 이용하여 일정하게 유지하였으며 반응로의 기본 압력은 기계적 펌프와 터보 분자 펌프를 이용하여 10<sup>-6</sup> Torr 를 유지하였다. 가스 유입은 석영창의 아래에 있는 가스링을 통해 반응로로 유입되었다. 또한 반응로 측면에 석영창을 마련하여 플라즈마 진단

에 이용하였다. 플라즈마 진단을 위해서 CeO<sub>2</sub> 박막 식각 전에, OES를 사용하여 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 Cl 라디칼, Cl<sub>2</sub> 이온, Ar 이온의 밀도를 측정하기 위해서 각각의 피크들의 상대적인 세기를 측정하였다.

CeO<sub>2</sub> 박막은 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였고, Si와 YMnO<sub>3</sub>와 SBT에 대한 CeO<sub>2</sub>의 선택비를 각각 구하였다. 이들 실험의 조건으로 총 가스 유량, RF 전력, dc 바이어스 전압, 반응로 압력 및 기판 온도는 각각 30 sccm, 600 W, -200 V, 15 mTorr, 25 °C에 고정하였다. CeO<sub>2</sub> 박막의 식각율은 Tencor Model  $\alpha$ -step 500 surface profiler로 측정하였으며, 식각 후 시료 표면의 화학반응을 알아보기 위하여 XPS [ESCALAB 220-IXL]에 의한 상대적인 원소비와 Ce, Cl에 대한 narrow scan 스펙트럼을 분석하였다. 또한, XPS에 의한 분석을 보완하고 구체적인 반응물의 형태를 관찰하기 위해 SIMS [CAMECA IMS6F]를 이용하여, 식각 후 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 질량분석을 수행하였다.

### III. 결과 및 검토

그림 2는 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 CeO<sub>2</sub>의 식각 속도와 Si, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, YMnO<sub>3</sub>에 대한 CeO<sub>2</sub>의 선택비를 보여 주고 있다. 총 가스 유량, RF 전력, dc 바이어스 전압, 반응로 압력은 30 sccm, 600 W, -200 V, 15 mTorr로 고정하였다. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비가 증가함에 따라 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도는 감소하는 경향을 나타내었으며 0.2의 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에서 가장 높은 식각 속도인 230 A/min을 보였다. 이 결과로 보아 CeO<sub>2</sub> 박막은 Cl 라디칼의 화학적 반응의 도움을 받으며 식각 되어지고 주된 식각 요인은 Ar 이온들의 물리적인 스퍼터링에 의해 식각됨을 알 수 있었다.

일반적으로는 반응성 가스가 첨가되면 휘발성 부산물을 형성하여 식각이 증가하나 cerium chloride (CeCl<sub>3</sub> = 817 mp/°C)의 증기압이 낮기 때문에 비휘발성 특성을 가지게 되어 Cl<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 식각 속도가 감소함을 알 수 있었다. 또한 그림 2에서 Si, SBT, YMnO<sub>3</sub>에 대한 CeO<sub>2</sub> 박막의 선택비를 보여주고 있다. 0.2의 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에서 Si, SBT, YMnO<sub>3</sub>에 대한 CeO<sub>2</sub> 박막의 선택비는 0.22, 0.26, 1.83이었다.

CeO<sub>2</sub> 박막의 가스혼합비에 대한 식각 속도의 영향을 알아보기 위해 OES를 통해 진단하였다. 그림 3에서 보여주는 바와 같이 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비가 증가함

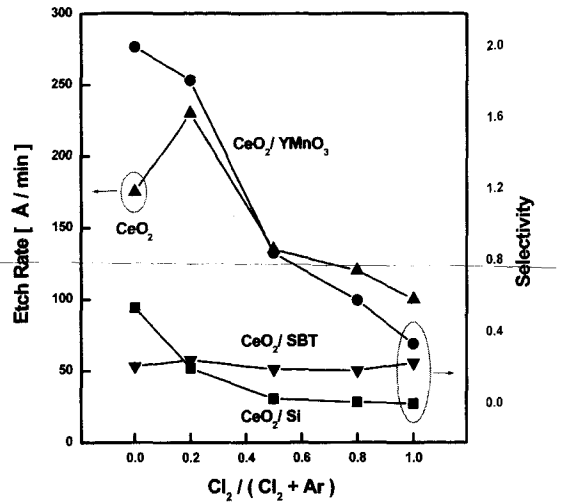


그림 2. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 CeO<sub>2</sub>의 식각 속도와 SBT, YMnO<sub>3</sub>, 및 Si에 대한 CeO<sub>2</sub>의 선택비

Fig. 2. Etch rate of CeO<sub>2</sub> and selectivity of CeO<sub>2</sub> to SBT, YMnO<sub>3</sub>, and Si as a function of Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.(source rf power = 600 W; dc-bias voltage = -200 V; chamber pressure = 15 mTorr.)

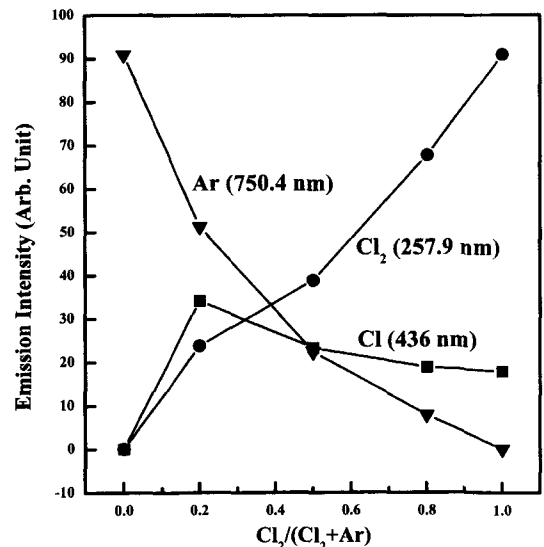


그림 3. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 Ar 이온, Cl 이온, Cl 라디칼의 세기

Fig. 3. Relative optical signal intensity as a function of Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.(source rf power = 600 W; dc-bias voltage = -200 V; chamber pressure = 15 mTorr.)

에 따라 Cl<sub>2</sub> 이온 (257.9 nm)의 세기는 빠르게 증가하는 반면 Cl 라디칼 (436.0 nm)과 Ar 이온 (750.4 nm)의 세기는 빠르게 감소하는 경향을 보이고 있다. 그림 3에서 Cl 라디칼의 세기는 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비가 0.2 일 때 가장 높았는데 이 결과는 Cl<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라서 상대적으로 Ar 이온의 양은 감소하게 되어 Cl 원자를 해리 시켜줄 수 있는 전자들이 감소하므로 Cl 라디칼이 감소함을 보여준다.

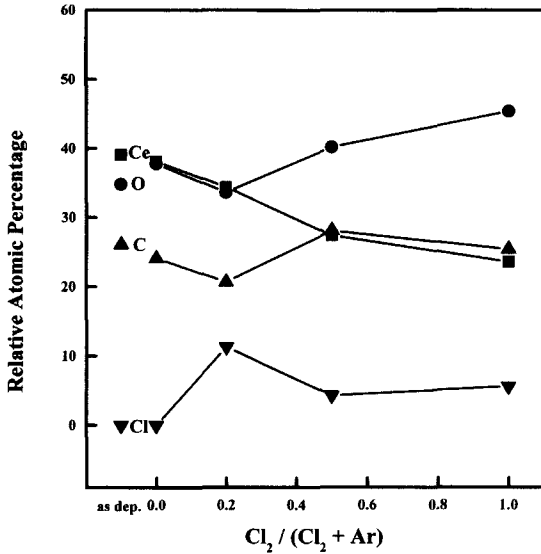


그림 4. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 식각 후 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 상대적인 원소비.

Fig. 4. The relative atomic percentage of CeO<sub>2</sub> surface etched as a function of Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.(source rf power = 600 W; dc-bias voltage = -200 V; chamber pressure = 15 mTorr.)

그림 4는 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 상대적인 원소비를 보여주고 있다. 0.2의 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에서 Cl 라디칼의 상대적인 원소비가 가장 높음을 확인할 수 있었다.

그림 5는 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 Ce 3d XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(1)에서 884eV, 902eV의 결합 에너지를 갖는 피크들은 Ce 3d<sub>5/2</sub>-O, Ce 3d<sub>3/2</sub>-O와 일치하고 있으며 Cl<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 피크의 세기가 감소하고 있으며 이러한 결과들로부터 Ce-O 결합이 Ar 이온들의 충격에 의해 깨어지고, 깨진 Ce와 Cl과의 결합이 나타내고 있는 것으로 추정할 수 있다.

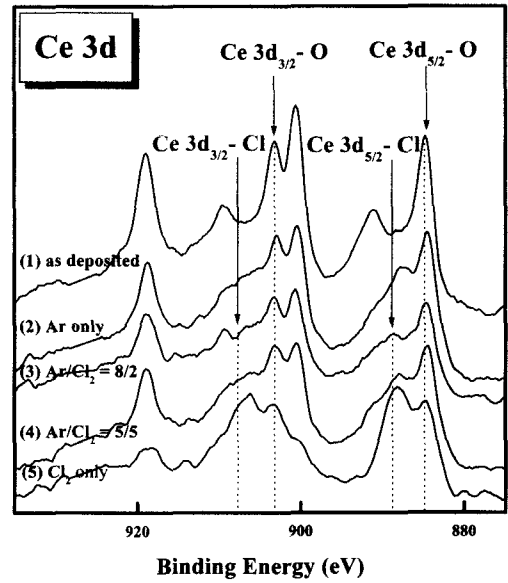


그림 5. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 Ce 3d narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. Ce 3d XPS narrow scan spectra of CeO<sub>2</sub> surface etched with Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.(source rf power = 600 W; dc-bias voltage = -200 V; chamber pressure = 15 mTorr.)

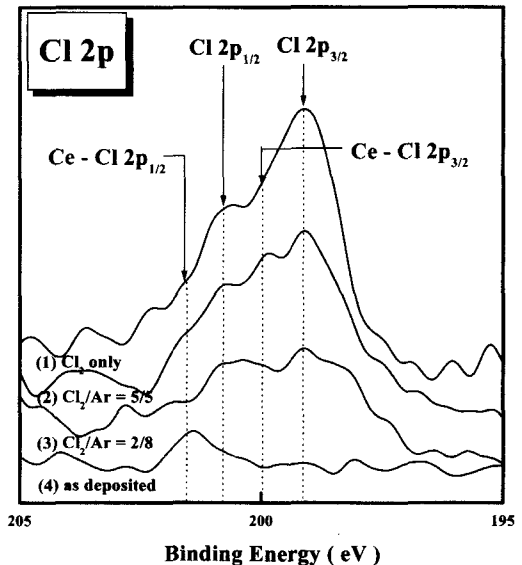


그림 6. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 Cl 2p narrow scan 스펙트럼.

Fig. 6. Cl 2p XPS narrow scan spectra of CeO<sub>2</sub> surface etched with Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.(source rf power = 600 W; dc-bias voltage = -200 V; chamber pressure = 15 mTorr.)

그림 6은 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 표면이 Cl 2p의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 6(1)에서 Cl 2p<sub>3/2</sub>와 Cl 2p<sub>1/2</sub> 피크는 결합 에너지가 199.1 eV, 200.8 eV에서 나타나고 있다. 그림 6(2), (3)에서 Ar 분압이 증가함에 따라 Cl 2p 피크가 넓어지고 있는 것으로 보아 Ce-Cl 결합이 존재하고 있는 것으로 추정할 수 있다.

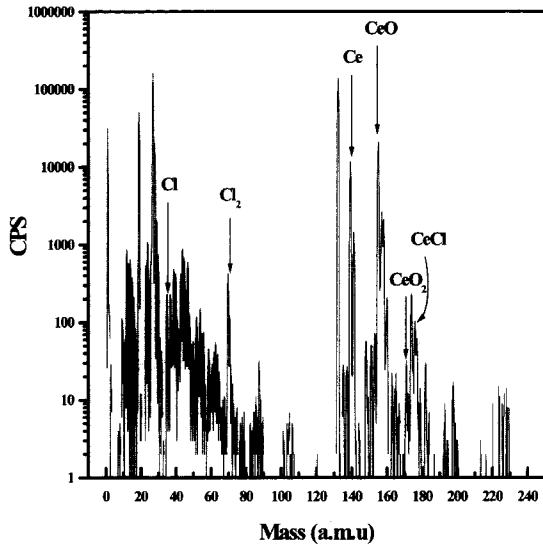


그림 7. 0.2의 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에서 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 질량 분석

Fig. 7. Mass analysis of CeO<sub>2</sub> surface etched with Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio of 0.2 by SIMS. (source rf power = 600 W; dc-bias voltage = -200 V; chamber pressure = 15 mTorr.)

그림 7은 0.2의 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비 조건에서 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 질량 분석을 보여 주고 있다. XPS에 의한 분석 결과를 검증하고 구체적인 반응물의 형태를 고찰하기 위해서 SIMS를 이용하였다. SIMS 분석 결과, 176.15 (a.m.u)에서 Ce-Cl 결합이 측정되었고 이로부터 식각 후 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에 CeCl 결합이 존재함을 검증할 수 있었다.

#### IV. 결 론

CeO<sub>2</sub> 박막을 유도 결합 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 이용하여 식각하였다. CeO<sub>2</sub> 박막의 가장 높은 식각 속도는 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비, RF 전력, dc 바이어스 전압,

반응로 압력이 0.2, 600 W, -200 V, 15 mTorr의 조건에서 230 A/min을 보였다. 또한 YMnO<sub>3</sub>에 대한 CeO<sub>2</sub> 박막의 선택비는 1.83이었다.

XPS 분석 결과 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 표면에 Ce와 Cl의 화학적 반응에 의해 CeCl 결합이 존재함을 확인하였으며, 이 CeCl의 혼합물은 Ar 이온의 충격에 의해 제거 되어진다. 이러한 XPS 분석 결과를 SIMS 분석을 통해 검증하였으며 176.15 (a.m.u)에서 CeCl 결합을 확인하였다.

이와 같은 결과들을 통해 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각은 Ar 이온의 충격에 의해 Ce-O의 결합이 깨지며, 깨진 Ce와 Cl의 결합이 표면에 존재하게 되는데 이들 CeCl 화합물은 Ar 이온들의 충격에 의해 물리적으로 표면에서 탈착하게 되어 제거되어진다고 사료되어진다. 따라서 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 메커니즘은 Cl 라디칼의 화학적 반응의 도움을 받으며 Ar 이온의 물리적 스퍼터링에 의해 우세하게 식각 되어진다.

#### 참 고 문 헌

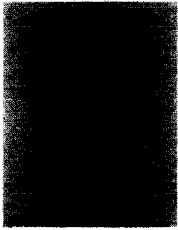
- [1] T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Ito, and T. Ito, "Characterization of ferroelectricity in metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structure by pulsed C-V measurement; Ferroelectricity in YMnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si structure," *J. Appl. Phys.* Part 1, 87, pp. 3444-3449, 2000.
- [2] Won-Jae Lee, Chang-Ho Shin, Chae-Ryong Cho, Jong-Sun Lyu, Bo-Woo Kim, Byoung-Gon Yu, and Kyoung-Ik Cho, "Electrical Properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Insulator/Si Structures with Various Insulators," *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, 38, pp. 2039-2043, 1999.
- [3] T. Kanashima and M. Okuyama, "Analyses of High Frequency Capacitance-Voltage Characteristics of Metal-Ferroelectrics-Insulator-Silicon Structure," *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, 38, pp. 2044-2048, 1999.
- [4] Dong-Suk Shin, Ho-Nyung Lee, Yong-Tae Kim, In-Hoon Choi, and Byong-Ho Kim, "Electrical Properties of Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Structure for Nondestructive Readout

Memory," *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, 37, pp. 4373-4376, 1998.

Properties of PbTiO<sub>3</sub> Thin Films on CeO<sub>2</sub>/Si(100) and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100)," *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, 37, pp. 5645-5650, 1998.

[5] Ye-Min Wu and Jyi-Tsong Lo, "Dielectric

저 자 소 개



吳 昌 錫(學生會員)

1973년 3월 17일생. 1999년 2월 한서대학교 전자공학과(공학사). 2001년 8월 중앙대학교 전기공학과(공학석사). 주관심 분야 : 반도체 식각공정 및 플라즈마 응용연구, Electrode material etching, TFT-LCD, PDP



金 昌 日(正會員) 第37卷 SD編 第4號 參照.

1995년 3월-1997년 8월 안양대학교 전기공학과 조교수. 1997년 9월-2001년 8월 중앙대학교 전자전기공학부 조교수. 2001년 9월~현재 중앙대학교 전자전기공학부 부교수